

## 炭素誘導体および芳香族ジカルボン酸を反応成分とする重縮合ポリマーに関する研究

著者	安江 淡
号	251
発行年	1969
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23497">http://hdl.handle.net/10097/23497</a>

氏名. (本籍)	<sup>へす</sup> 安 <sup>え</sup> 江 <sup>あわし</sup> 淡
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 5 1 号
学位授与年月日	昭和44年7月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和19年9月 東北大学理学部化学科卒業
学位論文題目	炭素誘導体および芳香族ジカルボン酸を反応成分とする重縮合ポリマーに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 村上 謙吉      教授 向井 利夫 教授 瀬戸 秀一 教授 篠野 昌弘

## 論 文 目 次

- 第 1 章 緒 論
- 第 2 章 界面重縮合による炭酸ポリエステルの合成
- 第 3 章 フェノールフタレンを反応成分とするポリエステルの界面重縮合による合成
- 第 4 章 界面重縮合による交互共重縮合酸無水物ポリマーの合成
- 第 5 章 界面重縮合による共重縮合および単独酸無水物ポリマーの合成
- 第 6 章 重縮合における重合度の温度依存性
- 第 7 章 結 論

# 論文内容要旨

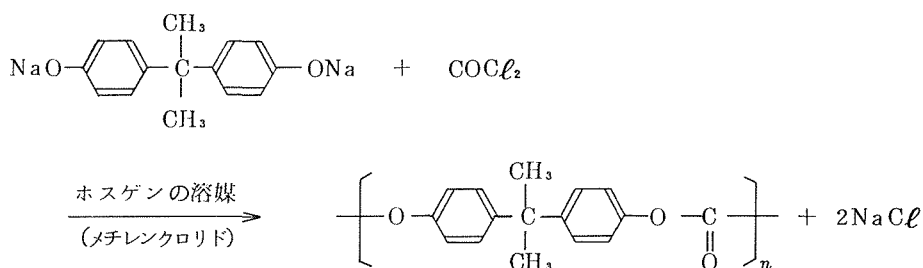
## 第1章 緒 論

本研究の目的は、重縮合反応操作法としての界面重縮合法を応用して有用な性質を有する全く新規のポリマーを合成すること、界面重縮合法による炭酸ポリエステル（いわゆるポリカーボネート）合成反応を再現性のある反応とすること、界面重縮合法によって得られる各種ポリマーの構造と性質との関係を明らかにすること、重縮合反応における重合度の温度依存性について動力学考察を加えることにある。

そして本研究によって上述の諸目的はいずれも達成されたが、以下その要旨を述べる。

## 第2章 界面重縮合による炭酸ポリエステルの合成

ビスフェノール A のアルカリ水溶液に室温付近でかくはん下にホスゲンを通ずることによってビスフェノール A の炭酸ポリエステル（いわゆるポリカーボネート）の得られることは既に知られている。



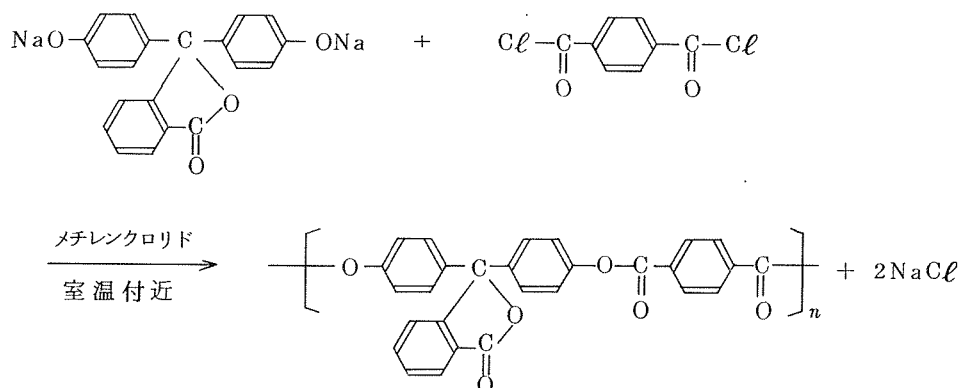
ところがこの反応を追試すると、溶媒に溶解した状態で生成するポリマーの分子量が再現性にとばしいので、工業的に常に一定の品質のポリマーを製造することは容易でないことがわかった。

そこでこの反応を詳細に検討した結果、反応を、ホスゲン導入による低分子量ポリマー（中間ポリマー）の生成段階と、大部分の水相を除去した残りの有機相（中間ポリマーの溶媒溶液）にさらにアルカリ水溶液を加えて中間ポリマーの高重合度化を行なう段階との2段階に分けることによって、おのおのの反応条件をはば独立に選択することができ、任意の重合度の高分子量ポリマーを再現性よく容易に得ることが判明した。

このように反応を2段階に分離し得たのは、第1段階において生成した中間ポリマーが—OH末端基以外に反応性に富む—OCOCℓ末端基をもつこと、この—OCOCℓ末端基が一般の酸クロリドに比して加水分解に対して安定でその取り扱い（時間の経過、乾燥など）に特別の注意を払う必要のない程度によく反応性を保っている事実を見出したからである。

### 第3章 フェノールフタレンを反応成分とするポリエステル界面重縮合による合成

界面重縮合法による新規ポリマーの合成研究の一環として、芳香族二塩基酸クロリドと、フェノールフタレンを少なくとも一成分とする二価フェノールとの反応によって、一般の芳香族-芳香族型ポリエステルと異なって低沸点溶媒に可溶（したがって流延法により有用な写真フィルム・ベース材料を作ることができる）の芳香族-芳香族型ポリエステルの得られることを見出した。例えば、



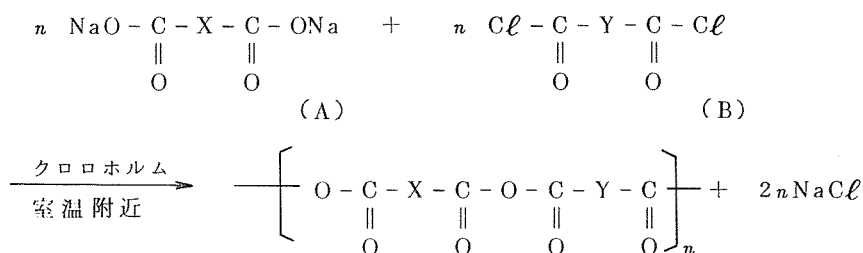
二塩基酸クロリドとしてはテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、またはその混合物、さらに1,2-ビス- (*p*-カルボキシフェノキシ)-エタンの酸クロリドを、二価フェノールとしてはフェノールフタレン単独、フェノールフタレンとビスフェノールAまたはヒドロキノンとの混合物を用い、それぞれ高分子量、高融点（たとえば300°C以上）でメチレンクロリドに可溶の新規ポリエステルが得られた。

一般に二価フェノール成分としてフェノールフタレンのみを用いる場合は生成ポリマーは多くの低沸点溶媒に極めてよく溶けるが、他の二価フェノールと混用するときはフェノールフタレン含量の少ないほど生成ポリマーの溶解性は減退する傾向を示す。

これらのポリエステルの低沸点有機溶媒に対する溶解性は、ポリマー主鎖にかき高いフタル酸残基が側鎖として存在することによるものと考えられる。

### 第4章 界面重縮合による交互共重縮合酸無水物ポリマーの合成

二塩基酸と二塩基酸クロリドとの界面重縮合によって酸無水物ポリマーを合成することは従来困難とされていたが、二塩基酸としてエーテル結合またはアミド結合を含む特殊な芳香族二塩基酸を選べば、これをテレフタル酸クロリドまたはイソフタル酸クロリドと界面重縮合することによって高融点で曳糸性を有する新規の交互共重縮合酸無水物ポリマーを合成し得ることが判明した。



ただし、(A)は加水分解に対して安定なエーテル結合またはアミド結合を含む多数の芳香族二塩基酸で、(B)はテレフタル酸クロリドまたはイソフタル酸クロリドである。

この反応によって24種類の新規の酸無水物ポリマー（このうち曳糸性のあるものは14種）が合成されたが、さらにエーテル結合またはアミド結合を有する5種の芳香族二塩基酸が反応原料として新たに合成された。

これら酸無水物ポリマーの各種有機溶媒に対する溶解性は、酸アミド結合を含む芳香族二塩基酸ないしベンゼン環にメトキシ基を導入した二塩基酸よりのポリマーの場合は良好でない。

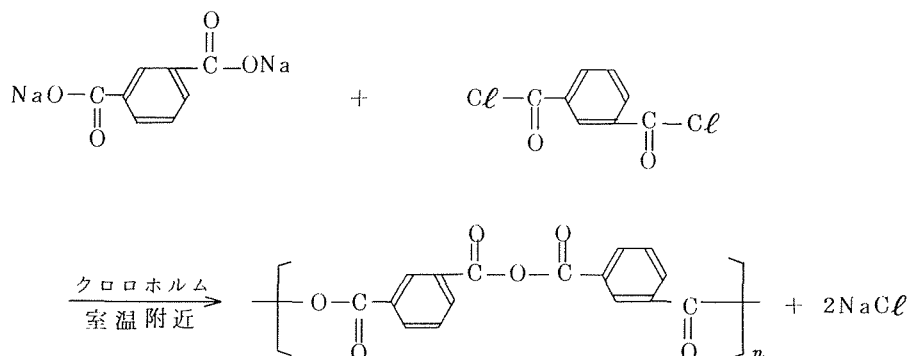
一般に酸クロリド成分としてイソフタル酸クロリドを用いた場合にはテレフタル酸クロリドを用いた場合よりも生成ポリマーの融点が低いのは、*m*-フェニレン基が*p*-フェニレン基よりも高分子鎖の可動性を増す（溶融によるエントロピーの増加が大となる）ことに起因するものと考えられる。また酸アミド結合を有する芳香族二塩基酸よりの酸無水物ポリマーは、分子間の水素結合の形成のため、対称性のわるいイソフタル酸クロリドとの共重縮合ポリマーの場合でも200°Cという比較的高い融点を示す。

さらに、得られた酸無水物ポリマーの溶解性および結晶性について詳細に検討した。

## 第5章 界面重縮合による共重縮合および単独酸無水物ポリマーの合成

芳香族二塩基酸クロリドとエーテル結合を有する芳香族二塩基酸との界面重縮合による新規の交互共重縮合酸無水物ポリマー（8種）の合成において、酸クロリド成分としてイソシンコメロン酸クロリド、ヒドロキノン-O,O'-ジ酢酸クロリド、フタル酸クロリドおよびフマル酸クロリドを用いた。そして得られたポリマーの構造（主鎖の剛性）と融点との関係について考察し、実験結果を説明することができた。ただし、フマル酸クロリドのような脂肪族二塩基酸クロリドよりのポリマーは加水分解され易く、界面重縮合反応によって安定なポリマーは得られなかった。

次に、芳香族二塩基酸（たとえばイソフタル酸）とそれと同種の酸の酸クロリド（たとえばイソフタル酸クロリド）との界面重縮合によって、単独酸無水物ポリマーを合成した。これらの単独酸無水物ポリマーの融点ならびに溶解性は、溶融重合法によって既に得られているポリマーの場合とはほぼ一致した。



さらに、2種類の芳香族二塩基酸とテレフタル酸クロリドとの界面重縮合によって新規の共重縮合酸無水物ポリマーを合成し、その融点と組成との関係について検討した。その結果、2種類の芳香族二塩基酸のある組成において融点の極小値が見出された。そして、これら共重縮合酸無水物ポリマーについて Flory の理論を用いて溶融熱と溶融エントロピーを計算した結果、これらの共重縮合ポリマーはランダム共重合しているものと推定した。

## 第6章 重縮合における重合度の温度依存性

重縮合における生成ポリマーの重合度と重合温度との関係については従来詳細には論じられておらず、ただルシャトリエ・ブラウンの定理により、発熱反応である重縮合反応は重合温度の低下によって反応率が高くなることが予想されているに過ぎない。著者はポリエチレンテレフタレート・イソフタレート共重縮合体における重合温度と生成ポリマーの重合度（極限粘度）との関係を、固相重縮合および溶融重縮合について検討した。

溶融重縮合では重合温度の上昇とともに生成ポリマーの極限粘度は低下する。またポリマーの融点 230°C より低温でも、固相重縮合により溶融重縮合よりも高粘度のポリマーが得られるが、180°C よりも低温では高粘度ポリマーは得られない。

これらの実験結果から、重縮合における重合度の温度依存性について若干の熱力学的考察を行った。

## 第7章 結 論

重縮合反応操作法としての界面重縮合法を応用することにより、有用な性質を有する多数の全く新規のポリマー（ポリエステルおよび酸無水物ポリマー）を合成し、これらポリマーの構造と性状との関係を明らかにすることができた。また、これに伴って合成原料としての若干の新化合物を合成した。

また、界面重縮合法による炭酸ポリエステル（いわゆるポリカーボネート）合成反応を解析して、

工業的に有用な再現性のある反応とすることができた。

さらに、重縮合反応における重合度の温度依存性について若干の熱力学的考察を試みた。

最後に、本研究の協力者である平本隆，沢田秀雄，鈴木重郎の諸氏，ならびに発表を許可されたダイセル株式会社当局に対し深く謝意を表する次第である。

## 論文審査結果の要旨

本論文は近年デュポンケミカル社の Wittbecher らにより発明、開発された界面重縮合によるポリアミド系ポリマーの合成法を炭酸ポリエステルの合成反応に応用し、有用な性質を有する多数の新規なポリマーを合成し、これらポリマーの構造と性状との関係を明らかにしたものである。

すなわち、ビスフェノールAの炭酸ポリエステル（いわゆるポリカーボネート）の合成反応を解析し、反応を二段階に分離することにより、すなわち低分子量の中間ポリマーの生成段階と、その高重合変化の段階とに分離することによって、任意の重合度の高分子量ポリマーの収量を再現性よく行うことに成功した。

また、芳香族二塩基酸クロリドと、フェノールフタレンを少なくとも一成分とする二価フェノールとの界面重縮合反応によって、低沸点溶媒に可溶でしかも高融点の芳香族一芳香族型ポリエステルをうることに成功した。更にエーテル結合または酸アミド結合を含む特殊の芳香族二塩基酸とテレフタル酸クロリドまたはイソフタル酸クロリドとの界面重縮合反応によって、高融点で曳糸性を有する交互共重縮合酸無水物ポリマーを合成しうることを見出した。

次いでこれらの多数の新しい酸無水物ポリマーの有機溶剤に対する溶解性、結晶性および融点について考察した。

また、芳香族二塩基酸クロリドとエーテル結合を有する芳香族二塩基酸との界面重縮合によって新しい交互共重縮合酸無水物ポリマーを合成した。更に芳香族二塩基酸とそれと同種の酸クロリドとの界面重縮合反応によって単独酸無水物ポリマーが合成されることを見出した。

次いで2種類の芳香族二塩基酸とテレフタル酸クロリドとの界面重縮合によって新しい共重縮合酸無水物ポリマーを合成し、その融点と組成との関係について考察した。

最後に、重縮合における生成ポリマーの重合度と重合温度との関係を明らかにする端緒として、固相重合及び溶融重合によるポリエチレンテレフタレート・イソフタレート共重縮合体の合成反応の場合について両者の関係を検討し、重合度の温度依存性について熱力学的考察を試みた。

以上のごとく、近年開発された新しい重合法である界面重縮反応法を始めて炭酸系ポリエステル、酸クロリドとフェノールフタレンとの反応に応用し、高融点、曳糸性の大きな（繊維高分子として有望な）芳香族一芳香族型ポリエステル合成に成功したこと、及びその他の新しい数種のポリマーを本法による合成に成功したこと、並びにこれらの熱力学的解明を行なったことは、高分子の合成化学、とくに界面重縮合分野に新しい知見を提供するものとして注目されてよい。

よって審査員一同は安江淡提出の論文を理学博士の学位論文として合格と認める。